

УДК 543.423.422.8:543.42: 543:389.6

## **ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ПО РЕЗУЛЬТАТАМ УЧАСТИЯ В МЕЖДУНАРОДНОЙ ПРОГРАММЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ГЕОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ - ГЕОРТ**

*А.И.Кузнецова, Л.Л.Петров, А.Л.Финкельштейн, В.И.Меньшиков  
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, Фаворского, 1а  
kuznets@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 27 мая 2002 г.

Обсуждаются результаты участия Института геохимии СО РАН в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий. В девяти раундах GeoPT проанализировано девять горных пород, существенно различающихся по составу и содержанию элементов. Число удовлетворительных результатов по критерию качества, используемому в Программе, составляет в разных раундах от 73 до 88 % от числа представленных нами результатов для 50 и более элементов. Проанализированы причины неудовлетворительных результатов, что позволило оптимизировать используемую аналитическую схему и предложить рекомендации по улучшению качества определения некоторых элементов.

**Кузнецова Альбина Ивановна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.

**Область научных интересов:** спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.

**Автор более 150 печатных работ.**

**Петров Лев Львович** - доктор химических наук, заведующий лабораторией оптического анализа и стандартных образцов, доктор химических наук.

**Область научных интересов:** атомно-эмиссионный анализ, исследование проблемы и разработка стандартных образцов, необходимых в геоаналитике и при экологических исследованиях.

**Автор 185 печатных работ.**

**Финкельштейн Александр Львович** - заведующий лабораторией рентгеновских мето-

дов анализа ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** рентгено-спектральный анализ горных пород и других природных и техногенных сред, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

**Автор более 60 работ.**

**Меньшиков Виталий Иванович** - заведующий химико-аналитической лабораторией, кандидат физико-математических наук.

**Область научных интересов:** атомно-абсорбционный анализ горных пород и других природных и техногенных сред, исследование форм нахождения химических элементов в природных и синтетических материалах методом совмещения термического и атомно-абсорбционного анализов.

**Автор более 100 работ.**

В течение нескольких лет Институт геохимии СО РАН принимает участие в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). Программа выполняется по инициативе Международной ассоциации геоаналитиков (IAG), и в ней участвуют лаборатории многих стран мира. Участие в Программе мы рассматриваем как часть

системы межлабораторного контроля, постоянно действующего в нашем Институте.

В настоящее время профессиональное тестирование признано главным средством улучшения качества аналитических измерений, и программы тестирования выполняются практически везде, где требуется межлабораторная согласованность аналитических данных. В геоанализе схе-

ма тестирования стала использоваться позднее, чем в других областях, главным образом, благодаря наличию достаточно большой коллекции стандартных образцов горных пород, которые выпускаются многими организациями в разных странах мира. Тем не менее участие в профессиональном тестировании представляется необходимым, так как позволяет решать две важные задачи: выявлять не предполагаемые погрешности в работе аналитической схемы и оценивать результаты анализов с точки зрения соответствия их качества предъявляемым требованиям (fitness-for-purpose). Кроме того, участие в тестировании признано важной составляющей аккредитации лабораторий.

Основные положения Программы GeoPT изложены в Согласованном протоколе, подготовленном при участии AOAC (Association of Official Analytical Chemists), ISO, IUPAC [1-3]. В соответствии с Протоколом организаторы рассылают участникам тестирования пробы горных пород, приблизительно по две пробы ежегодно, результаты анализа которых должны быть представлены к определенному сроку. Далее качество представленных результатов оценивается по критерию

$$Z = (X - X_a) / H(a), \quad (1)$$

где  $X$  - результат анализа;  $X_a$  - принятое содержание элемента в исследуемом образце;  $H(a)$  - допустимая погрешность результата анализа.

При расчете  $Z$  важны обе величины -  $X_a$  и  $H(a)$ . Здесь возможны различные подходы, но в Про-

грамме в качестве  $X_a$  принята робастная оценка среднего для распределения результатов, представленных участниками. При ее расчете учитываются все результаты, а аномальным значениям придается меньший вес. Допустимая погрешность  $H(a)$  в принципе должна соответствовать решаемой задаче, но в геохимии такие общепринятые оценки отсутствуют. Поэтому организаторы Программы для расчета  $H(a)$  использовали модель зависимости воспроизводимости от концентрации в виде функции, предложенной в [4]:

$$\begin{aligned} \text{I категория: } H(a) &= 0,01C^{0.8495} \\ \text{или II категория: } H(a) &= 0,02C^{0.8495} \end{aligned} \quad (2)$$

Участники тестирования должны указать категорию результатов. Первая категория применяется для результатов, используемых при исследованиях в фундаментальной геохимии, вторая категория - в прикладной геохимии. В последнем случае величина  $H(a)$  удваивается и оценивается критерий  $Z'$ . Функция (2) является эмпирической функцией, применимой к широкому интервалу концентраций, исследуемых материалов и методов анализа. Зависимость относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО)  $S_r = f(C)$  основана на внутрिलाбораторных результатах, не зависящих от таких внешних факторов, как погрешность пробоотбора и загрязнение проб [4]. В соответствии с этой функцией, допустимая относительная погрешность принята более «строгой», чем применяется в некоторых программах прикладной геохимии (табл. 1).

Таблица 1

Допустимое относительное стандартное отклонение ( $S_r$ , %), принятое в разных программах анализа горных пород

Концентрация, мас. %	GeoPT [2]		Глобальное геохимическое картирование [5]	ОСТ [6]
	I категория	II категория		
100	1	2	<3	<10
10	1,4	2,8		
1	2	4		
0,1	2,8	5,7	<10	<15-30
0,01	4	8		
0,001	5,7	11,3	<30	<30
0,0001	8	16		

Если  $X_a$  и  $H(a)$  являются правильными оценками среднего и стандартного отклонения, а распределение результатов подчиняется нормальному закону, то  $Z$  должно быть также распределено нормально со средним, равным нулю, и стандартным отклонением, равным 1. В этих условиях, если результат правильный, то за интервал  $-2 < Z < +2$  будут попадать 5 % значений  $Z$ ,

а за интервал  $-3 < Z < +3$  только 0.3 %. Поэтому в Протоколе Программы принято, что результат с  $Z, Z' \geq \pm 3$  предполагает присутствие в нем неприемлемого источника погрешности и необходимость внесения поправок в методику анализа. Результат с  $Z, Z' \leq \pm 2$  признается удовлетворительным.

Кроме оценки качества по  $Z$ -критерию, можно оценивать качество по критерию  $Q = (X - X_a) / X_a$ ,

который дает непосредственную оценку погрешности измерения и возможность сравнить ее с допустимой в данном исследовании [1]. Например, при определении микроэлементов возможно использование величины  $Q$ , соответствующей значениям стандартного отклонения  $S_r$ , указанным в табл. 1 для результатов анализа геологических проб по [5, 6].

При обсуждении результатов нескольких раундов можно использовать обобщенный критерий  $RSZ = \sum Z / n^{1/2}$ , где  $n$  - число раундов, учтенных при расчете. С помощью этого критерия качество результатов оценивается так же, как и по критерию  $Z$ . Но этот критерий рекомендуется рассматривать совместно с индивидуальными значениями  $Z$ , так как при суммировании  $Z$  учитывается знак, что может скрыть большие расхождения разного знака.

В данной работе обсуждаются результаты элементного анализа девяти силикатных горных пород разного состава, выполненного в аналитических лабораториях Института геохимии СО РАН в рамках программы GeoPT. Коллекция горных пород, составленная организаторами Программы, включает породы основного, среднего и кислого состава: в нее входят долерит, андезит, туф, гранат-биотитовый плагиогнейс, сланец и три гранита. Образцы существенно различаются по содержанию элементов, что позволяет оценивать возможности применяемых методик анализа в широком диапазоне содержаний и представляет несомненный интерес для участников тестирования и пользователей как системная форма внешнего контроля.

Обязательным условием тестирования явля-

ется использование методов, рутинно применяемых в данной лаборатории без дополнительных приемов улучшения качества. Рациональная схема рутинных методов, используемых в Институте геохимии СО РАН, включает три многоэлементных метода (рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионный анализ (АЭА)) в сочетании с атомно-абсорбционным анализом (ААА), методом пламенной фотометрии (АЭПФ), ионометрией и гравиметрией. Как показано в табл. 2, макрокомпоненты определяли РФА-методом, микроэлементы – АА-методом с использованием пламенной и непламенной атомизации, прямым количественным АЭА-методом с дуговым возбуждением и методом ИСП-МС. В АЭ-методе использовали многоэлементные методики, в которых оптимальные условия и нивелирование матричных влияний достигаются использованием специальных модификаторов и возбуждением в дуге, стабилизированной воздушным потоком [7, 10]. Четырнадцать редкоземельных элементов и ряд микроэлементов (Ba, Sr, Ga, Rb, U, Cs, Y, Th) определяются методом ИСП-МС. Но рутинным этот метод у нас пока является только при определении редкоземельных элементов, и особенно такой была ситуация в 1997 году, в начале выполнения Программы. Данные по микроэлементам и общий их перечень были получены не для всех раундов. Поэтому результаты этого метода были представлены для редкоземельных элементов, а для других только в некоторых раундах, когда рутинными методами они не были получены по тем или иным причинам.

Таблица 2  
Рациональная аналитическая схема, применяемая в Институте геохимии СО РАН

РФА	ИСП-МС	ААА	АЭА
SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, TiO <sub>2</sub> , Sr, MgO, MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ba, Nb, Y, Zr	TR(14), Ta, Ba, Sr, GaRb, U, Nb, Sc, Cs, Y, ZrPb	Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Cd, As, Sb, V, Ag, Pb, Te	Ag, B, Ge, Mo, Sn, Cu, Pb, Be, W, Co, Cr, Tl, Ni, V, Ba, Sr
Гравиметрия	АЭПФ	Потенциометрия	ААА
П.п.п.	K, Na, Li, Rb, Cs	F	Hg

С учетом метрологических характеристик применяемых методик, прежде всего, для пределов обнаружения, были определены категории анализа. В табл. 2 элементы, для которых принята 1 категория анализа, выделены жирным шрифтом. Некоторые элементы (Nb, Ba, Sr, Pb, Sc, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, V, Ag) определяли с использованием разных методов. С целью контроля и уточнения схемы ана-

лиза образцы, представленные в Программе, анализировали всеми этими методами. А для формального участия отбирали результаты методов, обеспечивающих лучшие метрологические характеристики. При равных условиях предпочтение отдавали многоэлементному и прямому методу.

Результаты участия Института в Программе на формальной основе оценивали по числу представ-



ленных результатов и по величине  $Z$  или  $Z'$ . В каждом раунде Институтом представлялось 50 и более определений. Из них для 5-9 элементов в каждом из раундов организаторам Программы не удалось оценить значения  $X_a$  из-за ограниченного числа данных или из-за скошенности распределения, поэтому не были сделаны и оценки  $Z$ -критерия для этих элементов. Из числа результатов с оценкой  $X_a$  промахи, т.е. результаты с оценкой  $|Z, Z'| \geq \pm 3$ , составляют 5-10 %, и только для пробы 6-го раунда (микрогранит) их число возрастает до 26 %. Число удовлетворительных результатов по критерию  $|Z, Z'| \leq \pm 2$  составляет от 73 до 88 % от общего числа результатов с оценкой  $X_a$  и 80-96 % - по критерию  $|Z, Z'| < \pm 3$ . Элементы, для которых в каждом из раундов нами были

представлены неудовлетворительные результаты, перечислены в табл. 3. Повторяющиеся промахи ( $|Z| \geq 3$ ) в разных раундах были по Be, Cu, Cr, CaO и для нескольких элементов, определяемых методом ИСП-МС (Pr, Ce, U, Lu, Hf, Ta, Sc).

Таковы результаты формального участия аналитических подразделений нашего Института в Программе. Но цель участия в тестировании состоит прежде всего в том, чтобы сравнить данные применяемых нами методов, проанализировать причины промахов, оптимизировать аналитическую схему и определить возможные способы улучшения качества. Для этой цели мы использовали все полученные данные, а не только те, которые участвовали в Программе на формальной основе.

Таблица 3

Неудовлетворительные результаты ( $Z, Z' \geq \pm 2$ ) в разных раундах GeoPT

Номер раунда	РФА	ААА	АЭПФ	АЭА	ИСП-МС	Гравиметрия
1		Cu	Cs	Be	Hf, Ta	
2	Ba			Be	Hf, Ta, Tb	П.п.п
3	MgO	Cr		F, Ni	Sc, La	
4				Cr, Sc		
5		Cr			Ho, Dy	
6	CaO, Sr	Cu, Sb	Li	Pb, Sn	Ce, Hf, Ge	
7	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Be	Th	
8		Cu			Nd	
9	CaO				Sc	П.п.п

### Анализ причин неудовлетворительных результатов

Обсуждение неудовлетворительных результатов позволило нам сделать вывод, что их причиной могут быть следующие факторы:

1) определение в области содержаний, близких к пределу обнаружения, что обычно обусловлено неправильной оценкой предела обнаружения и погрешностями градуировки в области малых содержаний. Например, этими причинами мы объясняем промахи при определении Cu, Be, Ba, CaO, Cs в области низких содержаний для АЭА, ААА, РФА и АЭПФ;

2) большая погрешность в оценке принятого среднего содержания  $X_a$ .

В некоторых случаях причина промахов нами не была установлена. Здесь, не имея информации, с использованием преимущественно какого метода анализа сделана оценка среднего содержания, можно высказать только предположения. Например, не удалось установить причины промахов при определении Cr. Эти результаты для Cr обсуждаются ниже.

Первая из названных причин, а именно промахи при определениях, близких к пределу обнаружения метода, явно обнаружилась при определении макрокомпонентов и щелочных элементов для двух методов - РФА и АЭПФ, характеризующихся высокой воспроизводимостью измерений. Явные промахи ( $|Z, Z'| \geq \pm 3$ ) получены для проб с содержаниями ниже трехкратного значения предела обнаружения. На рис. 1, а показано соотношение между значением обобщенного критерия  $RSZ = \sum Z/n^{1/2}$  и превышением содержания над пределом обнаружения  $X_{a, \min}/\text{ПО}$  в раунде с минимальным содержанием элемента. Причем при расчете обобщенного критерия учитывались только результаты без промахов, т.е. для образцов тех раундов, для которых  $|Z| < \pm 3$ . Как следует из этих оценок, при определении макрокомпонентов ( $K_2O$ ,  $Na_2O_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $F_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ), содержание которых в 3 раза превышало пределы обнаружения РФА и АЭПФ-методов, не было промахов, и значение обобщенного критерия было меньше  $\pm 2$ , т.е. все результаты попадали в допустимый интервал. В РФА-методе удов-

летворительные результаты были при определении Y и Nb также и для концентраций, близких к пределу обнаружения. Но для  $\text{TiO}_2$  и Ba в РФА-методе и Rb в методе пламенной фотометрии значения обобщенного критерия указало на необходимость обратить внимание на определение этих элементов, так как хотя индивидуальные оценки правильности были удовлетворительными ( $Z$  были меньше 2 и только для отдельных раундов меньше 3), но все они во всех раундах имели один знак, т.е. результаты во всех раундах были завышены для

$\text{TiO}_2$  и занижены для Ba и Rb. Учитывая это, мы нашли необходимым внести коррективы в градуировочные зависимости для данных элементов.

На рис. 1,б отмечены неудовлетворительные результаты для отдельных элементов и раундов (номер раунда указан в скобках). Большинство результатов были завышены и находились в области трехкратного предела обнаружения. Только для  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 7-м раунде и для Sr во 2-м раунде промахи были в оптимальной области содержаний.

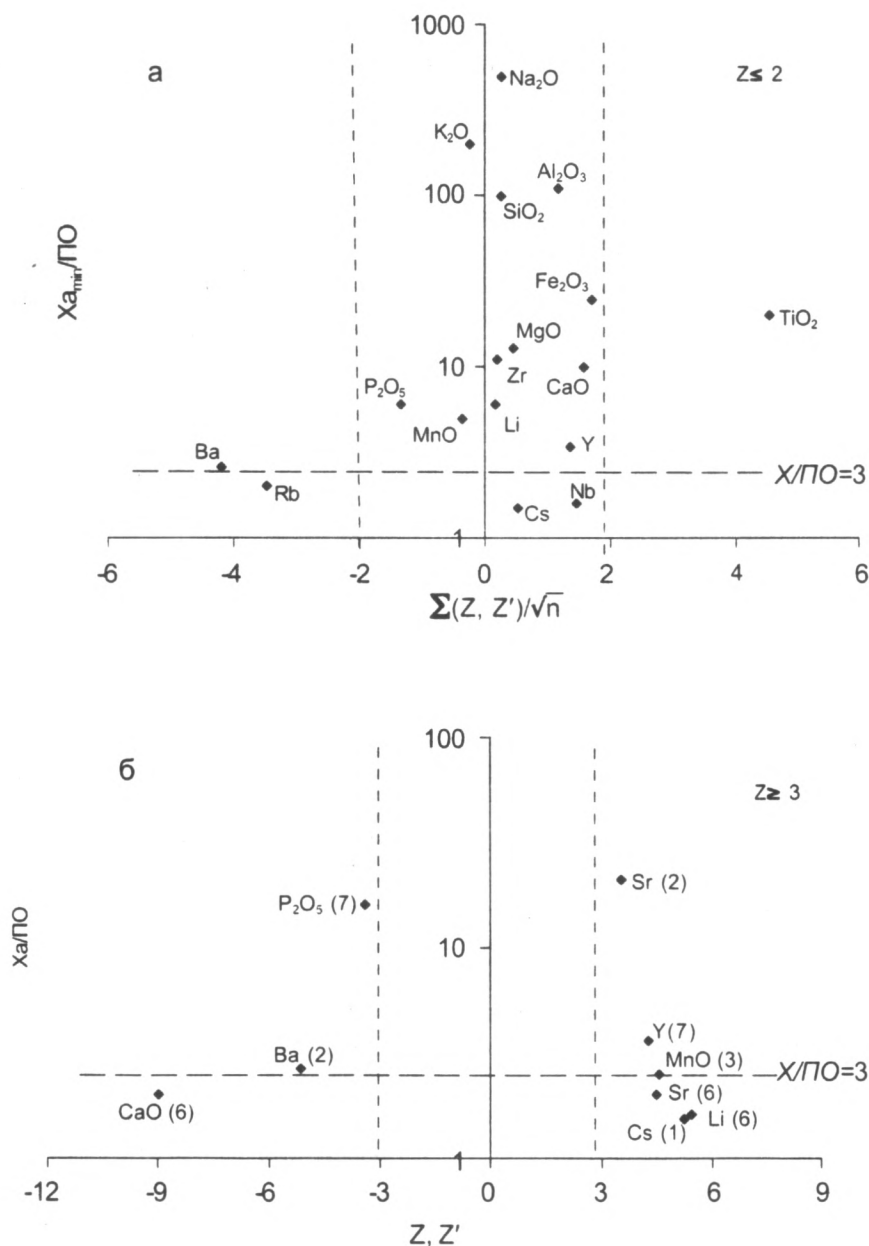


Рис.1.Связь величины обобщенного критерия  $RSZ = eZ/n^{1/2}$  с пределом обнаружения при определении макрокомпонентов и щелочных элементов РФА- и АЭПФ-методами

Предел обнаружения цезия методом пламенной фотометрии, составляющий 1 г/т, был недостаточно низким, поэтому в четырех раундах ре-

зультаты были ниже предела обнаружения, а для 1-го раунда  $Z > 3$ . Предел обнаружения для Cs можно снизить, увеличивая концентрацию про-

бы в анализируемом растворе.

Еще одной возможной причиной неудовлетворительных результатов может быть погрешность в оценке  $X_a$ . Например, при определении Sn в микрограните 6-го раунда среднее содержание  $X_a = 11,25$  мг/кг оценено по 22 результатам (рис.2.б), которые изменялись в широком диапазоне концентраций (от 1 до 24 мг/кг). Последний результат представлен нами и установлен прямым АЭ-методом. Значение 4 мг/кг было получено методом ИСП-МС в нашем Институте. На рис.2,а показана корреляция между рекомендо-

ванными содержаниями Sn в нескольких стандартных образцах, принятыми средними содержаниями  $X_a$  в образцах Программы (указаны цифрами) и результатами, установленными нами АЭ-методом. Видно, что только образец 6-го раунда не коррелирует с остальными. Мы предполагаем, что олово в этой пробе не полностью вскрывается используемой методикой, что и дает такой широкий диапазон содержаний, представленных участниками тестирования, и возможную неточность в оценке среднего содержания  $X_a$ .

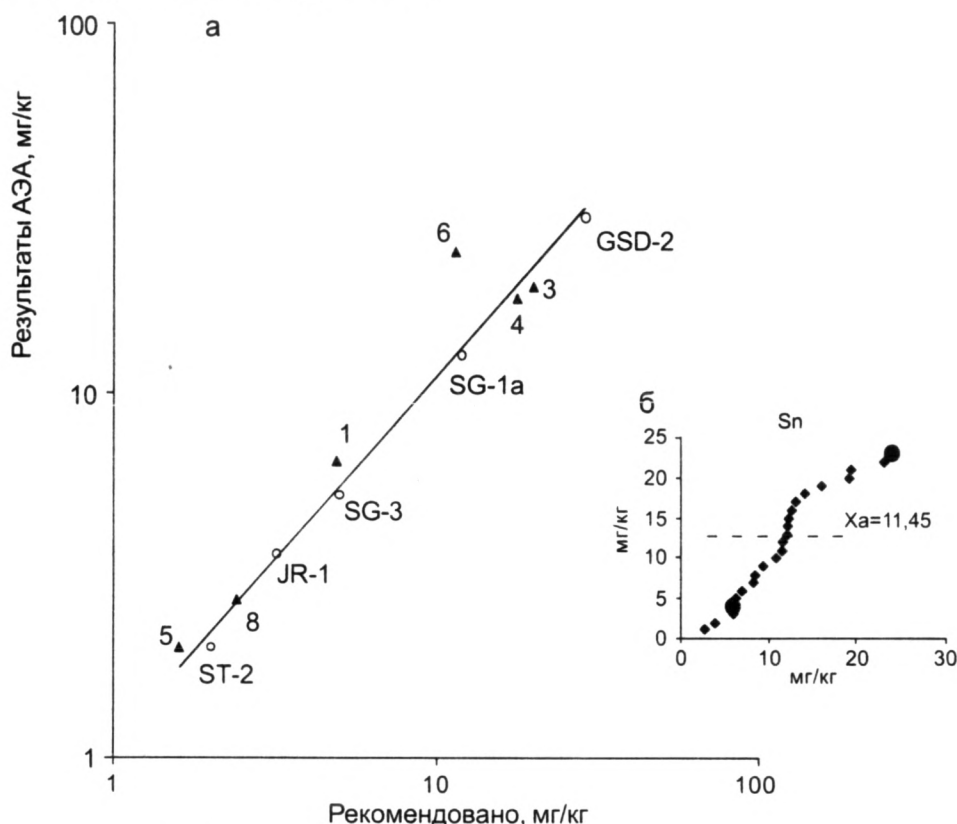


Рис.2. Определение олова в микрограните 6-го раунда GeoPT

### Анализ результатов определения микроэлементов

При определении микроэлементов в Институте используются два рутинных метода, которые дают основной объем аналитической информации. Это АЭ-метод с дуговым возбуждением и АА с пламенной и электротермической атомизацией. Редкоземельные элементы определяются методом ИСП-МС.

Участие в Программе позволило сравнить результаты АА- и АЭ-методов при определении Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, V, Ag. Качество результатов оценивали по значению обобщенного критерия RSZ, рассчитанного по всем раундам, для которых были получены результаты, учитывая одновременно индивидуальные значения  $Z, Z'$ -критерия. В табл.4 показано соотношение значений обоб-

щенного критерия при определении нескольких элементов АА- и АЭ- методами.

Таблица 4

Сравнение обобщенного критерия RSZ при определении микроэлементов АА- и АЭ- методами анализа

Элемент	RSZ = $\sum Z / n^{1/2}$	
	АЭ	АА
Cu	7,95	4,12
Cr	6,31	9,48
Co	3,64	3,67
Ni	3,43	2,85
V	2,87	0,41
Pb	-0,30	5,4
Zn	1,3	1,55

Как следует из этих данных, большое число неудовлетворительных результатов для обоих методов было при определении Cr и Cu, т.е. обобщенный критерий RSZ для обоих методов был существенно больше 2. Это различие нашло объяснение в особенностях применяемых методик. Например, при определении Cu атомно-эмиссионным методом результаты для низких концентраций чаще завышались из-за возможного неконтролируемого загрязнения угольных электродов, но для этих же раундов результаты AA-метода также были завышены. Очевидно, что это связано с неправильной оценкой предела обнаружения, которая была изменена в сторону увеличения. Для Zn результаты обоих методов совпадали в пределах погрешности воспроизводимости и в целом были удовлетворительными ( $OSCO < 2$ ). Неудовлетворительные результаты AA-метода по Pb обусловлены методической недоработкой (не используется модификатор). Но особенно большие расхождения с принятыми содержаниями для Cr не нашли объяснения, и для этого элемента был сделан отдельный анализ результатов.

В табл.5 приведены результаты определения хрома в 9 раундах АЭ- и АА-методами. Как следует из указанных здесь соотношений для средне-

го содержания Ха и предела обнаружения ПО (Ха/ПО), промахи в том и другом методе были в оптимальной области, т.е. для содержаний выше утроенного предела обнаружения (кроме результата АА-метода для гранита 3-го раунда), а удовлетворительные результаты - для содержаний, близких к пределу обнаружения. Причем наши результаты были выше, чем принятое среднее значение Ха, ( $Z' > 2$ ), а относительное расхождение между результатами АЭ- и АА-методов в доверии 4-го раунда не превышало 25 %, что мы считаем допустимым для межлабораторной погрешности. Можно предположить, что это связано с особенностями самих образцов. Причиной промахов в случае АЭ-анализа может быть влияние природной неоднородности распределения при использовании ограниченной аналитической пробы. Выполненные нами ранее оценки представительной навески дали величину 0,3-0,6 г в зависимости от состава, т.е. существенно выше, чем используется нами в рутинных условиях. В большей степени влияние неоднородности проявляется при определении Cr, V, Ni [8]. Неудовлетворительные результаты АА-метода при определении хрома могут быть связаны с проблемой разложения.

Таблица 5

Результаты определения хрома в 9 раундах GeoPT АА- и АЭ-методами

Номер раунда	АЭ (ПО = 4 г/т)				АА (ПО = 20 г/т)		
	Ха	X	Ха/ПО	Z'	X	Ха/ПО	Z'
1	34,52	35,7	8,5	0,69	35	1,7	0,29
2	27,65	40,4	6,7	5,73	30	1,4	0,87
3	9,22	10,5	2,3	1,21	27	0,46	16,83
4	97,0	140,0	24	5,82	139	49	5,39
5	40,89	73,6	10	8,73	58	2,8	4,57
6	18,61	17	4,5	-0,84	<ПО	0,9	-
7	181,4	158	45	-1,77	143	90	1,95
8	54,7	59	27	0,09	52	2,8	-0,56
9	70,87	96	17,8	4,2	67	3,5	-0,65

В соответствии с аналитической схемой (табл.2) в Институте геохимии АЭ- и АА-методами определяются элементы, в число которых входят так называемые "трудные": Ag, As, B, Cd, F, Ge, Hg, Sb, Se, Te, Tl, W. Эти элементы обычно присутствуют в силикатных горных породах в содержаниях ниже пределов обнаружения существующих в настоящее время методов анализа [9]. В связи с этим среднее содержание Ха перечисленных элементов не было установлено в образцах многих раундов из-за ограниченного числа результатов, представленных участниками тести-

рования. Среднее содержание Ag, B, Hg, Te не было установлено ни в одном из образцов 9 раундов; W, Tl, Ge, Cd - только в образцах одного-двух раундов. Нами результаты для Ag, B и Mo были представлены в горных породах всех 9-ти раундов и в большинстве (шести-восьми) для Ge, W, Cd. В тех случаях, когда имелась оценка среднего содержания Ха, все наши результаты были удовлетворительными ( $Z' < \pm 2$ ) для Mo, Tl, Ge. Участие в программе подтвердило, что пределы обнаружения наших АЭ-методик позволяют определять в силикатных породах разного состава Ag, Sn, Mo,



Ge, В, но они недостаточны для W (0,8 г/т) и Тl (0,3 г/т). Вольфрам не был нами определен в гранат-биотитовом плагиогнейсе 7-го раунда, так как содержание было ниже предела обнаружения, таллий - в образцах трех раундов. Промехи по Ве в двух раундах также связаны с недостаточно низким пределом обнаружения (0,5 г/т).

Из-за недостаточно низких пределов обнаружения ни в одном из раундов не была определена сурьма (ПО = 0,1 г/т), и только в одном определено содержание теллура (ПО = 0,1 г/т). Мышьяк (ПО = 3 г/т) и кадмий (ПО = 0,03 г/т) определены в шести раундах, ртуть - в четырех.

При определении редкоземельных элементов ИСП-МС-методом число неудовлетворительных результатов было сравнительно небольшим (только для Се, Dy, La, Pr), но возрастало при определении других элементов. Большое число промахов отмечено при определении Zr, Ba, Sr, Nb, Та, Y, что может быть связано с проблемой разложения проб.

Представляло интерес оценить наши результаты по критерию  $Q = (X - X_a) / X_a$ , соответственно требованиям, принятым при глобальном геохимическом картировании и в отраслевом нормативном документе МУ №74, НСАМ, 1997 г. [5,6]. Такие оценки для результатов определения микроэлементов АЭ- и АА- методами показали, что в большинстве случаев результаты были удовлетворительными по критерию  $Q$ , если критерий  $Z, Z'$  не превышал  $\pm 4$ . Для результатов со значительным превышением граничного условия  $Z, Z' = \pm 3$  до 5-6 относительное различие наших результатов от принятого содержания  $X_a$  составляло 30-35 %. В качестве примера в табл. 6 приведены значения критериев для нескольких элементов в 5-м раунде Программы. Эти данные подтвердили сделанный нами ранее вывод, что принятый в Программе GeoPT критерий  $Z, Z'$  и соответствующие допустимые значения относительного стандартного отклонения являются слишком «строгими» при определении микроэлементов, так как не учитывают присущую этим элементам при-

родную неоднородность распределения [10].

Таблица 6

Значения критериев  $Z'$  и  $Q$ , установленные для результатов анализа андезита 5-го раунда GeoPT

Элемент	АЭ		АА	
	$Z'$	$Q$	$Z'$	$Q$
Cu	2,48	0,23	2,0	0,19
Co	3,7	0,28	2,77	0,28
Cr	8,73	0,78	4,6	0,42
Ni	7,78	0,74	4,12	0,39
Pb	-0,58	-0,07	-5,92	0,34

### Выводы

Участие в Программе GeoPT позволило оптимизировать применяемую нами рутинную аналитическую схему и сравнить наши результаты с результатами других лабораторий мира. Оно подтвердило необходимость сочетания разных методов для увеличения перечня определяемых элементов и необходимость продолжать работу по совершенствованию методик. В первую очередь это относится к определению «трудных» элементов, которые как в нашем Институте, так и в других организациях рутинно не определяются или определяются с проблемами. Кроме названных выше Hg, Sb, Se, Te, Tl, W, к числу «трудных» относятся элементы платиновой группы (Pt, Pd, Rh и др.), с определением которых существуют проблемы как в других лабораториях-участниках Проекта, так и в лабораториях нашего Института. Не определяются Bi, In, Re.

Результаты каждого раунда заинтересованно обсуждались аналитиками - участниками программы, что определенно должно способствовать улучшению качества анализа. Намечены направления наших аналитических усилий в дальнейшем. Это относится, например, к определению серебра и фтора. Для этих элементов обнаружались различия в результатах разных методов, требующие методической проработки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson M. The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories / M. Thompson, R. Wood // Pure and Appl. Chem. 1993. V.65, № 9. P. 2123-2144.
2. Thompson M. GeoPT1. International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories—Report on Round 1 (July 1996) / M. Thompson, P.J. Potts, P.C. Webb // Geostandards Newsletter. 1996. V.20, №2. P. 295-325.
3. International Association of Geoanalysts 2001. Protocol for operation of GeoPT™. Proficiency testing scheme.
4. Horwitz W. Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs. // Anal. Chem. 1982. V.54, №1. P.67A-76A.
5. Darnley et al. Recommendation for International Geochemical Mapping. // Final report of IGCP Project, 259. Ottawa: Unesco Publishing, 1995. 121 p.
6. Методические указания № 74. НСАМ. Управление качеством аналитической работы. М., 1997.
7. Кузнецова А.И. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag,



В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Ti, Zn в геохимических материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии /А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова//ЖАХ. 1988. Т.43, №12. С.2183-2190.  
8. Кузнецова А.И. Оценка влияния неоднородности минеральных проб на результаты атомно-эмиссионного анализа / А.И. Кузнецова, Н.Л. Чумакова // ЖАХ. 1990. Т.45. С.301-308.

9. Potts P.J. Perspective on the Evolution of Geoanalytical Techniques for Silicate Rocks // Geost. Newsletter.1998. V.22, №1. P.57-68.  
10. Кузнецова А.И. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб / А.И. Кузнецова, В.А. Русакова, О.В. Зарубина.// ЖАХ. 1999. Т.54, №10. С.1014-1019.

\* \* \* \* \*

# ESTIMATE OF QUALITY OF ELEMENTAL ANALYSIS OF SILICATE ROCKS FROM RESULTS OF PARTICIPATION IN THE INTERNATIONAL PROGRAM OF PROFESSIONAL TESTING OF GEOANALYTICAL LABORATORIES – GEOPT

A.I.Kuznetsova, L.L.Petrov, A.L.Finkelstein, V.I.Menshikov

Results of participation of the Institute of Geochemistry in the International Program of Professional testing of geoanalytical laboratories are discussed. Nine rocks being different in the composition and element concentration have been analyzed in 9 rounds of GeoPT. From the criteria used in the Program satisfactory results range in different rounds from 73 to 88% of the total results presented for 50 and more elements. Reasons of unsatisfactory results have been analyzed. It contributed to the optimization of the analytical scheme used and provided recommendations to improve the quality of some element determinations.

## АНАЛИТИКА – 2003

Санкт-Петербург

24-26 июня, 2003

Уважаемые коллеги!

Межрегиональный центр экономики и техники, АО "ЛОМО" и ОКБ "СПЕКТР" приглашают вас принять участие в традиционном XI Всероссийском, с международным участием, научно-практическом семинаре по спектро-химическому анализу промышленных материалов и объектов экологии "АНАЛИТИКА - 2003"

В рамках семинара будет проходить выставка новых аналитических приборов, электронных устройств, программных продуктов, расходных материалов, стандартных образцов, оборудования для пробоподготовки и т.д.

Предыдущий семинар "АНАЛИТИКА - 2002" собрал более 250 специалистов металлургических и машиностроительных заводов, научно-исследовательских институтов, российских и зарубежных приборостроительных фирм.

Семинар будет проходить в Санкт-Петербурге 24 - 26 июня, 2003 года.



**Заявки на участие в семинаре принимаются по тел./факсу:**  
(812) 394-73-54, 395-22-35, 394-22-04.  
298-02-07, а также по **e-mail:**  
[miceta@mail.wplus.net](mailto:miceta@mail.wplus.net).

Дополнительную информацию о семинаре можно найти в Интернете на **сайте:**  
[www.okb-spectr.ru](http://www.okb-spectr.ru).

На снимке - группа участников семинара "Аналитика - 2002" (Санкт-Петербург, май, 2002. В центре - основатель семинара **Б.Г.Воронов**)